CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RAPPORT 83-10F

TAN-1: MINERAI DE RÉFÉRENCE DE TANTALE

This document is an unedited interim report prepared primarily for discussion and internal reporting purposes. It does not represent a final expression of the opinion of the Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET)

Ce document est un rapport provisoire non-révisé et rédigé principalement pour fin de discussion et de documentation interne. Il ne représente aucunement l'expression définitive de l'opinion du Centre canadien de la technologie des minéraux et de

H.F. STEGER ET W.S. BOWMAN

JUILLET 1983

MICROMEDIA
JUL 20 1984

17 pp

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

84- 3621 /

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada. K1A 0S9

Nº de catalogue M38-13/83-10F
ISBN 0-660-91291-0

Canada: $2.50
à l'étranger: $3.00

Prix sujet à changement sans avis préalable

TAN-1: MINERAI DE RÉFÉRENCE DE TANTALE/TAN-1: A CERTIFIED TANTALUM REFERENCE ORE

par/by

H.F. Steger* et/and W.S. Bowman**

SYNOPSIS

Un échantillon de 232 kg d'un minerai de tantale, provenant de Bernic Lake en Manitoba, a été préparé comme matériau de référence de composition. Le TAN-1 a été broyé à une granulométrie de moins 74 µm, mélangé en lot de minerai et embouteillé en unités de 200 g. L'homogénéité du TAN-1 a été confirmée pour le tantale par une méthode analytique utilisant la fluorescence X.

En vertu d'un programme analytique de "libre choix", 19 laboratoires ont fourni des résultats sur un flacon de TAN-1 pour le tantale. L'analyse statistique des données a été utilisée pour assigner une valeur recommandée de 0,236% pour le tantale.

A 232-kg sample of a tantalum ore TAN-1 from Bernic Lake, Manitoba, was prepared as a compositional reference material. TAN-1 was ground to minus 74 µm, blended in one lot and bottled in 200-g units. Its homogeneity was confirmed by an X-ray fluorescence technique for tantalum.

In a "free choice" analytical program, 19 laboratories contributed results for tantalum in one bottle of TAN-1. Based on a statistical analysis of the data, a recommended value was assigned for Ta at 0.236%.

*Chercheur scientifique et **Technologue, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa/*Research Scientist and **Technologist, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa.

Note: Avec la collaboration d'autres membres du personnel des Laboratoires des sciences minérales./Major contributions were also made by other staff members of the Mineral Sciences Laboratories.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
SYNOPSIS	1
INTRODUCTION	1
PROVENANCE ET PRÉPARATION DU TAN-1	1
PROGRAMME DE CERTIFICATION INTERLABORATOIRE	2
Détection des valeurs extrêmes	6
Estimation d'une valeur de consensus et limites de confiance à 95%	6
Critère de certification	6
DISCUSSION	7
RÉFÉRENCES	8
ANNEXE A - CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ	A- 9
ANNEXE B - LABORATOIRES PARTICIPANTS	B-13

TABLEAUX

N°		
1.	Composition chimique approximative de TAN-1	2
2.	Granulométrie	2
3.	Valeur recommandée et paramètres statistiques associés pour le tantale de TAN-1	2
4.	Résumé des procédés analytiques	3
5.	Résultats analytiques, moyennes de laboratoire et écarts-types pour TAN-1	5
6.	Valeurs déclarées pour le niobium de TAN-1	5
7.	Confirmation de l'homogénéité de TAN-1 pour le tantale	A-11

FIGURE

1.	Histogramme des résultats du TAN-1 pour le tantale	7

INTRODUCTION

Le mandat du Projet canadien de certification des matériaux de référence (PCCMR) est de fournir des minerais de référence de composition, des concentrés et des produits connexes, caractéristiques des gisements canadiens, à des laboratoires d'analyse associés à l'exploitation minière, à la métallurgie et aux sciences de la terre; produits qu'ils ne peuvent, en général, trouver ailleurs. L'une des facettes de ce mandat est la préparation, la caractérisation et la certification du minerai de tantale TAN-1. Vous trouverez la description d'autres minéraux de référence certifiés par les soins du PCCMR dans un répertoire distribué par le CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (1).

Le TAN-1 a été choisi afin de servir de matériau de référence pour les laboratoires d'analyse oeuvrant dans l'industrie de l'exploitation du tantale. Un programme interlaboratoire a été mené afin d'obtenir les résultats du titrage du tantale par 19 laboratoires qui ont utilisé les méthodes analytiques de leur choix. Les résultats devraient donc être représentatifs des résultats réels que peuvent obtenir les établissements commerciaux, industriels et gouvernementaux pour l'analyse du tantale.

PROVENANCE ET PRÉPARATION DU TAN-1

Les matériaux bruts de TAN-1, donnés au PCCMR en novembre 1974 par la Tantalum Mining Corporation of Canada Limited, sont constitués de 308 kg de minerai type du gisement de Bernic Lake (Manitoba) et de 1 kg de concentré de tantalite, préparé à partir du minerai.

La masse minéralisée est un massif tabulaire à pendage peu prononcé, composé de pegmatite complexe comportant des zones irrégulières dont chacune se caractérise par une association minérale distincte (2). Les minéraux de tantale comprennent de la wodgenite $(Ta, Nb, Sn_{2x})_2$ (Mn, Fe, Sn_x) O_6 et, en moindre abondance, de la microlite $(Ca, Na)_2$ $(Ta, Nb)_2$ O_6 (OH, F, O), qui se retrouvent dans deux associations minérales distinctes, nommément dans un microline perthitique grossier partiellement séricité et une albite aplitique bleuâtre-blanc très finement grenue et à peine altérée. La wodgenite est présente sous l'aspect de grains disséminés de 10 mm à moins de 1 mm de diamètre.

En mars 1981, on a broyé à sec, dans des préparations séparées, le minerai et le concentré pour qu'ils traversent un crible de 74 µm. Deux cent trente-deux kilogrammes de minerai en poudre et un kilogramme de concentré ont été polis dans un tonneau conique de 570 litres pendant 18 heures et embouteillés dans des flacons de 200 grammes.

L'analyse par fluorescence par rayons X de 30 flacons de TAN-1 choisis au hasard a démontré que le matériel était suffisamment homogène pour servir de matériau de référence. Les résultats de la confirmation de l'homogénéité du TAN-1 sont donnés à l'annexe A.

La composition chimique approximative et la granulométrie figurent aux tableaux 1 et 2, respectivement.

Tableau 1 - Composition chimique approximative de TAN-1

Élément	% en poids*
Si	33,40
Al	8,16
Na	4,49
K	1,47
Ca	0,46
Ta	0,236
Fe	0,17
Sn	0,07
Mg	0,02
Mn	0,02
Nb	0,02

* - Moyenne d'un minimum de deux déterminations ou valeur certifiée

Tableau 2 - Granulométrie (criblage par voie humide)

Classe granulométrique (µm)	% en poids*
-104 + 74	0,02
-74 + 55	0,3
-55 + 46	19,9
-46 + 37	12,2
-37	67,6

* - Moyenne de deux déterminations identiques

PROGRAMME DE CERTIFICATION INTERLABORATOIRE

Les laboratoires qui ont participé au programme de certification sont énumérés à l'annexe B. On a attribué à chacun un numéro de code qui ne correspondait aucunement à leur ordre alphabétique. Les résultats du CANMET sont mentionnés comme ceux du laboratoire 2.

On a demandé à chaque laboratoire de refaire cinq fois l'analyse du tantale pour un flacon de TAN-1 selon la méthode de leur choix et de communiquer les résultats bruts. Lorsqu'un laboratoire envoyait des résultats obtenus par plusieurs méthodes ou à partir de diverses analyses exécutées à des jours différents, chaque ensemble a été considéré comme statistiquement indépendant.

La valeur recommandée pour le tantale est donnée au tableau 3. Les tableaux 4 et 5 résument les données de nature méthodologique et analytique. Le tableau 6 contient les valeurs du niobium, trouvées par deux laboratoires.

Tableau 3 - Valeur recommandée et paramètres statistiques associés pour le tantale de TAN-1

Nombre de laboratoires	18
Nombre de résultats	126
Moyenne	0,236%
limites de confiance à 95%	
inférieure	0,232%
supérieure	0,241%
σ_A 0,007%	

Tableau 4 - Résumé des procédés analytiques

Méthode	N° du laboratoire	Décomposition/Séparation	% de Ta
Fluorescence par rayons X	1	$Na_2B_4O_7$ + WO_3 fusion; courbe d'étalonnage	0,211
	3	$Li_2B_4O_7$ + La_2O_3 fusion; courbe d'étalonnage	0,249
	4	$Li_2B_4O_7$ fusion; addition d'une solution étalon	0,242
	5(a)	Pastille utilisant comme liant un alkylaryl de sulfonate de sodium; courbe d'étalonnage	0,258
	5(b)	$Na_2B_4O_7$ + WO_3 fusion; courbe d'étalonnage	0,249
	6	$Li_2B_4O_7$ fusion; courbe d'étalonnage	0,237
	7(a)	Fusion avec $Na_2B_4O_7$ + SiO_2 + NaF; courbe d'étalonnage	0,232
	7(b)	$Na_2B_4O_7$ fusion; addition d'une solution étalon	0,247
	13	Inconnue; addition d'une solution étalon	0,163
	14	$Li_2B_4O_7$ + CaF_2 fusion; courbe d'étalonnage	0,229
	18	Fusion avec "Spectroflux 100"; courbe d'étalonnage	0,249
DCP - émission optique	8	Fusion avec Na_2O_2; lavage avec HCl + HF; Ta extrait et mesuré dans la phase MIBC	0,235
	10	Fusion avec $LiBO_2$; lavage avec HCl + HF jusqu'à assèchement; Ta extrait dans une solution de 10% de HCl et 2% de HF et mesuré dans cette solution	0,238
	12	Fusion avec NaOH + Na_2O_2; repris dans HCL + H_2SO_4 + HF	0,218
	17	Fusion avec $LiBO_2$; repris dans HNO_3 + HF	0,242
ICP - émission atomique	13	HF + HNO_3	0,212
	14	Lavage jusqu'à assèchement avec HCl + HF; fondu avec Na_2O_2 + Na_2CO_3; repris dans une solution de 50% de HCl renfermant du scandium	0,241

Tableau 4 (suite)

Méthode	N° du laboratoire	Décomposition/Séparation	% de Ta
	19	Fusion avec $LiBO_2$	0,237
Analyse par activation neutronique	9	Instrument d'analyse par activation neutronique thermique	0,236
	13	Le spectre-γ de Ta-182 a été mesuré 5 jours après l'irradiation	0,235
	15	La crête de 1,12 MeV du Ta-182 a été mesurée 6 jours après l'irradiation	0,224
Colorimétrie	2	Fusion avec Na_2CO_2; repris dans H_2SO_4 + HF; Ta extrait dans MIBC et épuré avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 1,5% et amené à l'état sec; repris dans un acide oxalique - HF et mesuré après son extraction dans le benzène à l'état de complexe ionique vert brillant - hexafluorure	0,246
	15	HF + H_2SO_4; résidu fondu avec $NaHSO_4$; dissous dans l'acide tartrique et mis en réaction avec H_2S; précipité filtré et Ta déterminé dans le filtrat par la méthode du pyrogallol	0,221
Absorption atomique	11	Fondu avec KOH; absorbé dans HNO_3 + HF + H_2SO_4; Ta extrait dans le MIBC contenant 5% de la partie aliquote 336 et mesuré dans cette solution	0,245
Gravimétrie	8	Lavage jusqu'à assèchement avec HF + HNO_3; résidu mis en réaction avec HCl + HF; passé dans une résine à échange d'ions Dowex; éluant de Ta mis en réaction avec H_3BO_3; HCl et refroidi à 10°C; Ta précipité avec du Cupferron et porté à incandescence jusqu'à l'oxyde	0,234

Tableau 5 - Résultats analytiques, moyennes de laboratoire et écarts-types pour TAN-1

Tantale, % en poids							
						Moyenne	É.-T.
Lab- 1 (XRF)	0,213	0,213	0,205	0,213	0,213	0,2114	0,0036
Lab- 2 (COLOR)	0,242	0,248	0,250	0,248	0,241	0,2458	0,0040
Lab- 3 (XRF)	0,256	0,259	0,236	0,247	0,248	0,2492	0,0090
Lab- 4 (XRF)	0,24	0,24	0,24	0,25	0,24	0,2420	0,0045
Lab- 5 (XRF)	0,264	0,260	0,260	0,245	0,263	0,2584	0,0077
Lab- 5 (XRF)	0,247	0,247	0,251	0,256	0,245	0,2492	0,0044
Lab- 6 (XRF)	0,238	0,236	0,234	0,234	0,241	0,2366	0,0030
Lab- 7 (XRF)	0,214	0,205	0,262	0,241	0,239	0,2322	0,0228
Lab- 7 (XRF)	0,198	0,280	0,262	0,255	0,238	0,2466	0,0311
Lab- 8 (DCP)	0,254	0,229	0,223			0,2353	0,0164
Lab- 8 (GRAV)	0,221	0,251	0,231			0,2343	0,0153
Lab- 9 (NAA)	0,2398	0,2361	0,2358	0,2352	0,2332	0,2360	0,0024
Lab- 10 (DCP)	0,238	0,236	0,238	0,241	0,237	0,2380	0,0019
Lab- 10 (DCP)	0,236	0,240	0,237	0,237	0,236	0,2372	0,0016
Lab- 10 (DCP)	0,240	0,238	0,240	0,239	0,238	0,2390	0,0010
Lab- 11 (AA)	0,246	0,249	0,241	0,240	0,247	0,2446	0,0039
Lab- 12 (DCP)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,21	0,2180	0,0045
Lab- 13 (NAA)	0,221	0,240	0,227	0,238	0,249	0,2350	0,0111
Lab- 13 (ICP)	0,219	0,220	0,210	0,212	0,201	0,2124	0,0077
*Lab- 13 (XRF)	0,1597	0,1614	0,1666			0,1626	0,0036
Lab- 14 (XRF)	0,228	0,230	0,227	0,230	0,229	0,2288	0,0013
Lab- 14 (ICP)	0,240	0,239	0,243	0,238	0,243	0,2406	0,0023
Lab- 15 (NAA)	0,2266	0,2204	0,2302	0,2230	0,2183	0,2237	0,0048
Lab- 15 (COLOR)	0,2232	0,2237	0,2234	0,2224	0,2129	0,2211	0,0046
*Lab- 16 (DCP)	0,165	0,152	0,162	0,155	0,152	0,1572	0,0060
Lab- 17 (DCP)	0,26	0,25	0,24	0,23	0,23	0,2420	0,0130
Lab- 18 (XRF)	0,254	0,246	0,249	0,250	0,246	0,2490	0,0033
Lab- 19 (ICP)	0,2395	0,2335	0,2335	0,2360	0,2425	0,2370	0,0039

*Valeurs extrêmes

Tableau 6 - Valeurs déclarées pour le niobium de TAN-1

Laboratoire	Méthode	Nombre de résultats	Moyenne en %
2	Fluorescence par rayons X	1	0,010
14	Fluorescence par rayons X	5	0,020
	ICP - EA	5	0,022

DÉTECTION DES VALEURS EXTRÊMES

Dans les caclus exposés ci-après, on a rejeté deux ensembles de résultats dont la différence des moyennes était supérieure à deux fois l'écart-type de la première moyenne calculée, afin de ne pas biaiser les statistiques. Les résultats écartés sont repérés par un astérisque au tableau 5.

ESTIMATION D'UNE VALEUR DE CONSENSUS ET LIMITES DE CONFIANCE À 95%

Pour estimer la valeur de consensus et la variance, on a fait appel à une technique d'analyse de variance à une voie. D'après cette approche, les résultats du programme de certification mentionné dans le présent document ne constituent qu'un échantillon parmi un ensemble universel de résultats. On a pris pour hypothèse que les données analytiques concordaient avec le modèle suivant (3).

$$x_{ij} = \mu + y_i + e_{ij}$$

où x_{ij} = le j^e résultat de l'ensemble i,
μ = la valeur réelle de consensus,
y_i = l'écart entre la moyenne des résultats de l'ensemble i ($\bar{x}_i.$) et μ, et
e_{ij} = la différence entre x_{ij} et $\bar{x}_i$.

Puis que y_i et e_{ij} sont habituellement réparties selon une loi normale dont la moyenne est zéro et les variances sont ω^2 et σ^2 respectivement. La signification de ω^2 est établie en comparant à la valeur de F le rapport du carré moyen entre ensembles au carré moyen intra-ensemble, pour le niveau de confiance à 95% et les degrés de liberté appropriés.

La valeur de consensus du modèle supposé est estimée par la moyenne globale $\bar{x}..$ exprimé par:

$$\bar{x}.. = \sum_i^k \sum_j^{n_i} x_{ij} \Big/ \sum_i^k n_i$$

où n_i = le nombre de résultats dans l'ensemble i
et
k = le nombre d'ensembles.

La valeur de σ^2 est estimée au moyen de s_1^2 donnée par:

$$s_1^2 = \sum_i^k \sum_j^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i.)^2 \Big/ \sum_i^k n_i - k$$

La valeur de ω^2 est estimée par

$$\omega^2 = (s_2^2 - s_1^2) \Big/ \frac{1}{k-1} \left(\sum_i^k n_i - \sum_i^k n_i^2 \Big/ \sum_i^k n_i \right)$$

où

$$s_2^2 = \sum_i^k n_i (\bar{x}_i. - \bar{x}..)^2 \Big/ k-1.$$

La variance de la moyenne totale est donnée par:

$$V[\bar{x}..] = \left(\sum_i^k n_i^2 / (\sum_i^k n_i)^2 \right) \omega^2 + \left(1/\sum_i^k n_i \right) \sigma^2$$

et les limites de confiance à 95% pour $\bar{x}..$ sont:

$$\bar{x}.. \pm t_{0,975,\,(k-1)} \sqrt{V[\bar{x}..]}$$

Il est à noter que l'expression limites de confiance à 95% signifie que si le programme de certification était réalisé 100 fois, la moyenne totale devrait se trouver 95 fois à l'intérieur des limites prescrites.

L'écart-type moyen intra-ensemble, σ_A, est une mesure de la précision moyenne entre flacons, telle que déterminée par les méthodes analytiques retenues. Cela veut donc dire qu'un laboratoire qui utilise une méthode d'établissement de moyenne ou qui reproduit mieux ses résultats devrait obtenir, pour un élément certifié donné, des résultats individuels d'une précision au moins comparable à la valeur déclarée de σ_A.

CRITÈRE DE CERTIFICATION

Le PCCMR (4) utilise comme mesure de la quantité des données de certification des matériaux de référence le rapport de la moyenne interlaboratoire à l'écart-type intralaboratoire, σ_B/σ_A, où

$$\sigma_B = \sqrt{\sum_{i}^{k} (\bar{x}_{i.} - \bar{\bar{x}}..)^2 \Big/ (k-1)}$$

La limite supérieure admissible pour σ_B/σ_A est 3 pour tous les éléments, à l'exception de l'uranium pour lequel une limite supérieure de 2 est un choix plus réaliste.

Le critère de certification d'un élément d'un matériau de référence est RP, soit le pourcentage d'ensembles de résultats qui doivent être écartés pour avoir une valeur de σ_B/σ_A égale ou inférieure à la limite supérieure admissible. RP ne doit pas excéder 15%. Pour TAN-1, il est de 3,6%.

DISCUSSION

Le tableau 4 est un classement, par méthodes d'analyse, des résultats obtenus. On y distingue clairement les diverses étapes de décomposition, de séparation et de détermination. Par ailleurs, on n'a pas cherché à déceler une différence significative au plan statistique entre les moyennes totales des méthodes les plus courantes.

La figure 1 illustre l'histogramme des données analytiques et manifeste qu'il y a un excellent consensus sur la valeur du tantale. On peut donc conclure que la détermination de cet élément, tout au moins lorsqu'il est en présence d'une faible concentration de niobium, ne présente aucune difficulté importante.

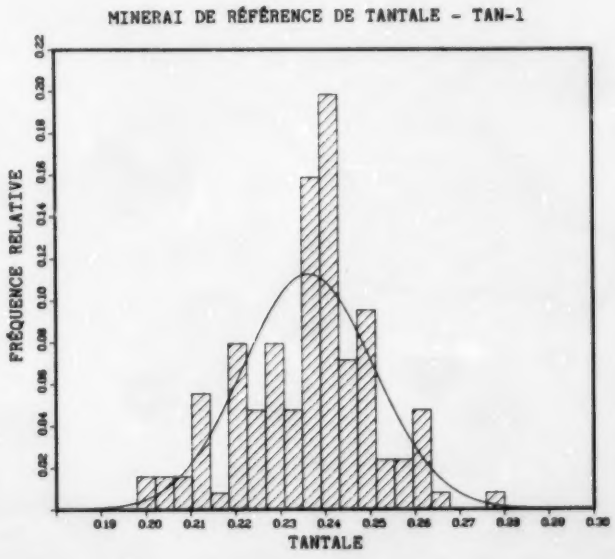

Figure 1 - Histogramme des résultats du TAN-1 pour le tantale

RÉFÉRENCES

1. Steger, H.F. "Certified reference materials"; Rapport de CANMET 83-3E; Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

2. Nickel, E.H. "The mineralogy of the Pernic Lake pegmatite, Southeastern Manitoba"; Direction générale des mines TB 20; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1961.

3. Brownlee, K.A. "Statistical theory and methodology in science and engineering"; John Wiley and Sons, Inc., New York; 1960.

4. Steger, H.F. "A re-assessment of the criterion for certifiability in CCRMP"; Geostandards Newsletter VI:17-23; 1982.

ANNEXE A

CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ

CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ

L'homogénéité de la référence TAN-1 a été confirmée par X-ray Assay Laboratoires Limited qui a analysé cinq fois de façon identique 30 flacons au moyen de la fluorescence par rayons X. Comme il n'était pas possible de diviser la totalité des 1003 flacons en 30 lots égaux de 33 flacons chacun, on a retenu la méthode suivante. Le numéro de code du premier flacon a été choisi au hasard parmi les flacons 1 à 33. Les numéros de code de la plupart des autres flacons ont été fixés par l'addition de 33 au numéro de code du flacon précédent. Les numéros de code des flacons

Tableau 7 - Confirmation de l'homogénéité de TAN-1 pour le tantale

N° de flacon	Ta (Nbre de comptes enregistrés) Individuel					Moyenne
15	1721,7	1719,0	1684,0	1698,7	1691,7	1703,0
48	1701,7	1690,3	1683,7	1694,7	1684,0	1690,9
82	1708,0	1681,3	1689,0	1676,0	1667,3	1684,3
115	1733,7	1702,0	1718,3	1715,3	1723,0	1718,5
148	1715,3	1739,3	1723,7	1745,0	1702,7	1725,2
182	1672,7	1692,7	1685,0	1695,7	1675,0	1684,2
215	1694,0	1695,7	1693,7	1693,7	1701,0	1695,6
248	1709,3	1711,0	1726,7	1695,7	1701,3	1708,8
282	1698,3	1713,0	1695,3	1697,0	1692,0	1699,1
315	1718,0	1683,3	1697,0	1688,0	1692,3	1695,7
348	1688,3	1692,0	1705,3	1686,0	1690,7	1692,5
382	1687,0	1670,0	1678,0	1687,0	1705,3	1685,5
415	1681,3	1679,0	1707,0	1686,7	1685,3	1687,9
448	1692,3	1678,0	1719,3	1692,0	1701,3	1696,6
482	1696,0	1705,3	1694,3	1704,0	1687,7	1697,5
515	1680,3	1722,3	1706,3	1694,3	1688,3	1698,3
548	1723,7	1683,0	1692,7	1692,0	1712,3	1700,7
582	1692,0	1704,3	1683,0	1691,7	1685,0	1691,2
615	1711,7	1695,7	1691,0	1674,3	1673,0	1689,1
648	1675,3	1696,0	1697,3	1677,7	1672,0	1683,7
682	1702,7	1705,3	1711,0	1697,3	1702,3	1703,7
715	1696,7	1690,0	1705,7	1715,7	1686,0	1698,8
748	1684,0	1662,3	1695,0	1696,7	1680,3	1683,7
782	1671,0	1690,0	1706,3	1679,0	1700,7	1689,4
815	1665,3	1687,0	1657,0	1666,3	1662,0	1667,5
848	1684,3	1672,7	1681,7	1682,7	1660,0	1676,3
882	1667,7	1694,0	1675,3	1671,0	1683,7	1678,3
915	1701,7	1694,7	1691,7	1688,7	1695,7	1694,5
948	1669,7	1667,7	1692,7	1699,7	1662,3	1678,4
982	1672,7	1677,0	1700,7	1675,0	1703,0	1685,7
					Moyenne totale =	1693,2

4, 10, 13 etc. ont été établis en ajoutant 34 au numéro des flacons 3, 9, 16. Les résultats sont illustrés au tableau 7.

On a fait appel pour évaluer l'homogénéité (3) à une technique d'analyse de variance à une voie. D'après celle-ci, le rapport du carré moyen entre flacons au carré moyen intraflacon est comparé à la valeur de F pour les niveaux de confiance à 95%. Pour le tantale, on a relevé une certaine hétérogénéité d'un flacon à l'autre.

Tableau de l'analyse de variance pour le tantale

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre flacons	29	$7,264 \times 10^2$
Intraflacon	120	$1,537 \times 10^2$
Total		
Valeur de F calculée	= 4,725	
F,95(29,120)	= 1,562	

L'hypothèse nulle établissant qu'il n'y a pas de différence entre les flacons est rejetée pour le tantale

Les résultats précités indiquent que TAN-1 a une hétérogénéité significative, pour ce qui est du tantale. Cela n'implique pas nécessairement qu'il y ait une hétérogénéité physique significative, car des difficultés expérimentales ont pu donner lieu à des résultats erronés. De plus, une hétérogénéité décelable, de nature statistique, physique ou statistique et physique, ne disqualifie pas nécessairement un matériau de référence proposé pour ce qui est de l'usage qu'on entend en faire, pourvu que sa grandeur soit acceptable par comparaison avec l'incertitude globale de la valeur certifiée pour l'élément en question. On a calculé que l'écart-type entre flacons pour le TAN-1 était de 10,7 comptes et celui de la moyenne totale de 1693,2 comptes. Ainsi, l'hétérogénéité détectée donne-t-elle lieu à une incertitude relative de 0,63%, valeur que le PCCRM a jugée acceptable comparativement à l'incertitude relative globale prévue pour les résultats du programme interlaboratoire. On a calculé pour la valeur recommandée de 0,236% de Ta une incertitude globale de 0,0108%, c'est-à-dire une incertitude relative globale de 4,6%. Il est donc amplement établi que le TAN-1 est suffisamment homogène pour servir de matériau de référence pour le tantale.

Le projet canadien de certification des matériaux de référence a pour habitude d'analyser seulement 15 flacons trois fois afin de confirmer l'homogénéité d'un matériau de référence. Si on avait retenu cette pratique pour le TAN-1, seuls les trois premiers résultats des flacons 15, 82, 148 etc. auraient été disponibles. Il est intéressant de remarquer que la table d'analyse de variance pour ces 45 résultats (donnée ci-après) indique que le TAN-1 est homogène pour le tantale, donc que le TAN-1 est acceptable à titre de matériau de référence.

Tableau de l'analyse de variance

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre flacons	14	362,52
Intraflacon	30	182,53
Total	44	
Valeur F calculée	= 1,986	
F,95(14,30)	= 2,037	

L'hypothèse nulle établissant qu'il n'y a pas de différence entre les flacons est acceptée pour le tantale

ANNEXE B

LABORATOIRES PARTICIPANTS

LABORATOIRES PARTICIPANTS

ARMCO Inc., Analytical Chemistry,
Research and Technology, Middletown (Ohio)
M.D. Bedrossian

CANMET
Laboratoire de chimie, Division des sciences minérales, Ottawa (Ontario)

Geological Survey, Ministry of Energy and Infrastructure, Jerusalem (Israel)
I.B. Brenner

Hahn-Meitner Institute fur Kernforschung,
Berlin (Allemagne de l'Ouest)
J. Luck

Johannesburg Consolidated Investment Co. Ltd.,
Mineral Processing Research Laboratory,
Knights (Afrique du Sud)
M.J. Laws

KBI, Cabot Corporation,
Boyertown (Pennsylvanie)
F.T. Coyle

London and Scandinavian Metallurgical Co. Ltd.,
Rotterham (Grande-Bretagne)
L. Ranson

Los Alamos National Laboratory, University of California, Los Alamos (Nouveau-Mexique)
E.S. Gladney

McLachlan and Lazar (Pty) Ltd.,
Johannesburg (Afrique du Sud)
S. Geldenhuis

Ministère de l'Énergie et des Ressources,
Direction Analyse et Contrôle, Centre de Recherches minérales, Ste-Foy (Québec)
M. Pichette

MINTEK, Randburg (République d'Afrique du Sud)
E.J. Ring

Newmont Exploration Limited, Metallurgical Department, Danbury (Connecticut)
C.H. Bucknam

NRC Inc., Analytical and Testing Laboratories,
Newton (Massachusetts)
C.R. McCrosan

Nuclebras, Centre de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonto (Brésil)
M. Passo Ferreira

Tantalum Mining Co. of Canada Ltd.,
Bernic Lake (Manitoba)
R. Grierson

Teledyne Wah Chang, Albany (Oregon)
K. Ash

Texas Instruments Inc., Materials and Process Assurance, Attleboro (Massachusetts)
A. Savolainen

U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines,
Reno Metallurgy Research Centre, Reno (Nevada)
K. Stever

X-Ray Assay Laboratories,
Don Mills (Ontario)
E.J. Brooker